

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-016229

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl.

H01L 27/04  
H01L 21/822  
H01L 27/105  
H01L 27/108  
H01L 21/8242

(21)Application number : 2000-201474

(71)Applicant : RIKOGAKU SHINKOKAI

(22)Date of filing : 29.06.2000

(72)Inventor : FUNAKUBO HIROSHI  
OKUDA RITSUICHI  
AZUMA NORIYUKI

## (54) FERROELECTRIC ELEMENT AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode having a proper conductivity and superior fatigue life time and leakage characteristics which is suitable for electrode of a ferroelectric element, using a lead-base ferroelectric material.

SOLUTION: In the ferroelectric element, at least one of two electrodes, holding a lead-base ferroelectric layer made of PZT, PLZT, or the like, is constituted of a CaRuO<sub>3</sub> layer using a thickness of 50 nm or smaller. In the manufacture of the ferroelectric element comprising a lower electrode, a lead-base ferroelectric layer formed on the lower electrode, and an upper electrode formed on the lead-base ferroelectric layer, at least the upper electrode, of either the upper and lower electrodes, is formed through depositing CaRuO<sub>3</sub> into a thickness of 50 nm or smaller by organic metal compound CVD method at a substrate temperature 65° C or lower.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[0013] Although substrate temperature is not necessarily limited, it is good at 350 – 650 <sup>°C</sup> \*\*, for example. Assembly time is, for example for 5 – 60 minutes, although required thickness should just be obtained. What is necessary is for especially the substrate for the ferroelectric component in this invention to grow up lead machine ferroelectric crystals, such as P(L) ZT, into a request, and just to deal in it, although chosen depending on the class of device with which it is not limited but a ferroelectric component is formed. Pt/Ti/SiO<sub>2</sub> / Si, Ir/TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> / 2, as a typical example, as a growth substrate (111) of polycrystal P(L) ZT, [ Si and IrO<sub>2</sub> ] Single crystal P (L) SrRuO<sub>3</sub> / (100) SrTiO<sub>3</sub>, SrRuO (111)3/(111) SrTiO<sub>3</sub>, SrRuO(110)3 / (110) SrTiO<sub>3</sub>, etc. are known as a suitable thing as a growth substrate (100) of ZT. If Pt layer which serves as an electrode on Si wafer, and is suitable for the crystal growth of P(L) ZT is formed, since Si and Pt will react, it is SiO<sub>2</sub>. A layer is made to intervene and Ti layer is inserted as a glue line. Pt can grow the fcc crystal which carried out orientation (111) by the spatter. In this case, it is a lower electrode, and it replaces with this Pt, or Pt is CaRuO<sub>3</sub> on Pt. It forms and is good also as a lower electrode.

[0014] Although the ferroelectric component of this invention can be used also as any, such as a capacitor, ferroelectric random-access memory, an actuator, and micro-machining, it is especially useful as a capacitor of ferroelectric random-access memory and a capacitor.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-16229

(P2002-16229A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)	
H 0 1 L 27/04		H 0 1 L 27/04	C	5 F 0 3 8
21/822		27/10	4 4 4 B	5 F 0 8 3
27/105			6 1 5	
27/108				
21/8242				
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願2000-201474(P2000-201474)

(22) 出願日 平成12年6月29日 (2000.6.29)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年3月28日～31日 社団法人応用物理学会主催の「2000年(平成12年)春季第47回応用物理学関係連合講演会」において文書をもって発表

(71) 出願人 899000013

財団法人 理工学振興会

東京都目黒区大岡山 2-12-1

(72) 発明者 舟窪 浩

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学内

(72) 発明者 奥田 律一

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電体素子およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 鉛基強誘電体材料を用いた強誘電体素子の電極として好適な、導電性、疲労寿命、リーク特性が優れた電極を提供すること。

【解決手段】 P Z T または P L Z T などの鉛基強誘電体層を挟持する電極の少なくとも一方として、厚さ 50 nm 以下の C a R u O<sub>3</sub> 層を用いた強誘電体素子。下部電極と下部電極上の鉛基強誘電体層と鉛基強誘電体層上の上部電極を有する強誘電体素子の製造方法において下部電極および上部電極のうち少なくとも上部電極を、有機金属化合物化学的気相堆積法を用い、基板温度を 650℃ 以下の条件下で C a R u O<sub>3</sub> を堆積して形成し、かつ膜厚を 50 nm 以下とする製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛基強誘電体層を挟持する電極の少なくとも一方として、厚さ50nm以下の $\text{CaRuO}_3$ 層を用いたことを特徴とする強誘電体素子。

【請求項2】 前記鉛基強誘電体層が $\text{PZT}$ または $\text{PLZT}$ であることを特徴とする請求項1記載の強誘電体素子。

【請求項3】 前記強誘電体素子が強誘電体メモリであることを特徴とする請求項1または2記載の強誘電体素子。

【請求項4】 下部電極と、下部電極上の鉛基強誘電体層と、鉛基強誘電体層上の上部電極を有する強誘電体素子の製造方法において、下部電極および上部電極のうち少なくとも上部電極を、有機金属化合物化学的気相堆積法を用い、基板温度を650℃以下の条件下で $\text{CaRuO}_3$ を堆積して形成し、かつ $\text{CaRuO}_3$ の膜厚を50nm以下とすることを特徴とする強誘電体素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は強誘電体素子およびその製造方法に係わり、より詳しくは、鉛基強誘電体層を挟持する電極、特に上部電極として $\text{CaRuO}_3$ を用いること、それによって水素処理耐久性、疲労特性、リーク特性を改良することに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [ $\text{PZT}$ ]あるいは $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [ $\text{PLZT}$ ]などの鉛基強誘電体は大きな残留分極を持つことから、強誘電体メモリ用材料として研究され、実用化もされている。図1に強誘電体メモリの1例として2トランジスタ+2キャパシタ／セルの例を示す。そして、これらの強誘電体材料を用いた強誘電体メモリの特性は電極の種類によって大きく左右されることが知られており、専ら化学的、熱的安定性から $\text{Pt}$ が使用されてきた。

【0003】しかし、 $\text{Pt}$ 電極は繰り返し分極反転して使用したとき疲労すること（寿命 $10^3$ 回程度）、強誘電体メモリを含む半導体装置の製造では後工程で行われることの多い還元雰囲気処理に弱い（200℃- $\text{H}_2$ 処理で劣化）などの問題が指摘されてきた。これに対して、電極を酸化物電極である $\text{SrRuO}_3$ にすることで問題が解決される。特に上部電極のみを $\text{SrRuO}_3$ にするだけでもかなりの効果があることが確認されている。例えば、疲労寿命は $10^{10}$ 回程度、 $\text{H}_2$ 処理については270℃程度の温度の処理でも耐久する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 $\text{SrRuO}_3$ を電極として用いた場合、鉛基強誘電体キャパシタの絶縁抵抗が低下するという問題がある。そこで、 $\text{Pt}$ あるいは $\text{SrRuO}_3$ が抱える問題を解決した新たな

電極材料が求められている。本発明はこのような課題に答えることを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を達成するために、鉛基強誘電体層を挟持する電極の少なくとも一方として、厚さ50nm以下の $\text{CaRuO}_3$ 層を用いたことを特徴とする強誘電体素子、および、下部電極と下部電極上の鉛基強誘電体層と鉛基強誘電体層上の上部電極を有する強誘電体素子の製造方法において、下部電極および上部電極のうち少なくとも上部電極を、有機金属化合物化学的気相堆積法を用い、基板温度を650℃以下の条件下で $\text{CaRuO}_3$ を堆積して形成し、かつ $\text{CaRuO}_3$ の膜厚を50nm以下とすることを特徴とする強誘電体素子の製造方法を提供するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】従来、 $\text{SrRuO}_3$ は $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{RuO}_3$ 系や $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{RuO}_3$ 系の酸化物の中で抵抗率の最も低いものとして考えられており、それゆえに電極材料として提案されてきた経緯がある。すなわち、 $\text{SrRuO}_3$ の $\text{Sr}$ を $\text{Ba}$ や $\text{Ca}$ で置換すると抵抗率は増大すると考えられていた（例えば、Kim et al., J. Appl. Phys., Vol. 87, No. 9, 1 May 2000, 4425-4429）。しかしながら、本発明者らは $\text{SrRuO}_3$ と比べて $\text{CaRuO}_3$ が低い抵抗率を持つことができることを見出した。従って、 $\text{SrRuO}_3$ に代えて $\text{CaRuO}_3$ を電極として用いることにより、 $\text{SrRuO}_3$ と同等あるいはそれ以上に優れた電極となり得る可能性がある。しかも、従来技術の欄で述べたように、 $\text{SrRuO}_3$ を電極として用いると鉛基強誘電体の絶縁抵抗が低下するという問題があるが、この原因は $\text{SrRuO}_3$ から $\text{Sr}$ が鉛基強誘電体材料中に拡散して $\text{SrPbO}_3$ （抵抗率 $6 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ ）などの $\text{Sr-Pb}$ 酸化物を形成し、この $\text{Sr-Pb}$ 酸化物の抵抗率が低いために、リークが発生するものと考えられる。これに対して、 $\text{CaRuO}_3$ では $\text{Ca}$ が拡散して形成される $\text{CaPbO}_3$ などは $\text{SrPbO}_3$ などと比べて抵抗率が高いので（ $3 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 以上）、リーク特性も改良される可能性があることに着目した。このような事情に基づいて、本発明者らは鉛基強誘電体材料を用いた強誘電体素子の電極として $\text{CaRuO}_3$ を用いた場合の特性を検討し、 $\text{CaRuO}_3$ は $\text{SrRuO}_3$ と同等あるいはそれ以上に優れた抵抗率（200 $\mu\Omega \text{cm}$ 以下）、疲労寿命（ $10^{10}$ 回程度以上）、水素還元処理耐久性を有すると共に、リーク特性が顕著に改良されることも確認し、さらに $\text{CaRuO}_3$ の膜厚が50nm以下であることにより特性が特に優れていることを見出し、本発明を完成したものである。

【0007】本発明の強誘電体素子を構成する鉛基強誘電体材料としては、例えば、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [ $\text{PZT}$ ]、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [ $\text{PLZT}$ ]、 $(\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Hf})$

$\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$  [PLT]、 $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{TiO}_3$  [PCT]などを挙げることができる。これらの鉛基強誘電体材料の形成方法は有機金属化合物化学的気相堆積法(MOCVD)、ゾルゲル法、スパッタなど公知の方法でよい。

【0008】有機金属化合物化学的気相堆積法において、強誘電体材料を構成する金属を含む気化可能な有機金属化合物、一般的には、アルキル金属化合物、アルコキシ金属化合物、アルキルアルコキシ金属化合物、 $\beta$ -ジケトン化合物、シクロペンタジエニル化合物、ハロゲン化合物などが原料として用いられる。例えば、PZTの場合、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCO})_2\text{CH-}$ を $\text{thd}$ で表わすと、Pb原料として $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ 、 $\text{PbCl}_2$ など、Zr原料として $\text{Zr}(\text{t-O-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{thd})_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ など、Ti原料として $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{thd})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ などを挙げることができる。また、PZTではPbの一部をLaで置換することが行なわれるが、その場合のLa原料としては $\text{La}(\text{thd})_3$ 、 $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4$ 、 $\text{LaCl}_3$ などを用いることができる。これらの原料の多くは、毒性の問題のほか、室温で固体や液体であり、蒸気圧も低いので、加熱して蒸気圧を高くする必要がある。必要に応じてキャリアガスとしては不活性ガス、Ar、 $\text{N}_2$ などを用いることができる。また、He、 $\text{O}_2$ などをキャリアガスとして用いる場合もある。

【0009】また、ゾルゲル法では、成分元素の金属アルコキシドを合成(入手)し、複合金属アルコキシド溶液を作成し、加水分解により前駆体溶液を作成し、スピン塗布および乾燥し、高温熱処理により結晶化して所望の強誘電体材料を成膜するが、必要に応じて所望の膜厚にするために塗布、乾燥、熱処理を繰り返す。例えば、PZTの場合、 $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4$ を溶媒として $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ に溶解し、加熱還流、濃度調整後、当モルの水、酢酸で加水分解して前駆体溶液とし、これを基板上にスピンコート、乾燥後、大気中あるいはその他の雰囲気中で約450~700℃で熱処理してPZT膜を得ることができる。

【0010】本発明の強誘電体素子における電極材料として用いる $\text{CaRuO}_3$ は、必ずしも厳密に $\text{CaRuO}_3$ の組成に一致する必要はなく、 $\text{Ca/Ru}$ のモル比は±10%程度のバラツキがあってもよい。好ましくは±5%以下のバラツキである。また酸素量も化学量論的量でなくてもよい。本発明の強誘電体素子における電極材料としての $\text{CaRuO}_3$ は、上下電極のうち少なくとも一方として用いることにより効果を発揮するが、特に水素還元処理耐久性の点で上部電極として用いると効果が大きいので好適である。上部電極のみに $\text{CaRuO}_3$ を用いる場合、下部電極としてはPtを好適に用いること

ができる。

【0011】本発明では $\text{CaRuO}_3$ の膜厚は50nm以下とする。膜厚が50nmを越えて例えば100nmでも $\text{SrRuO}_3$ と比較して効果はあるが、 $\text{CaRuO}_3$ を50nm以下で用いることによりリーク特性低下がより顕著に抑制されるので、本発明では50nm以下とした。 $\text{CaRuO}_3$ は、基本的に、鉛基強誘電体材料と接して用いたときに鉛基強誘電体材料中への構成元素の拡散によるリーク特性の低下が抑制される効果を発揮するものである。従って、電極としては鉛基強誘電体材料と接して $\text{CaRuO}_3$ 層を形成し、さらに例えばPt層などを積層形成して、 $\text{CaRuO}_3$ の優れた還元処理耐久性、疲労寿命の効果を有しながら、全体として抵抗率の低い電極を構成することができる。Pt層も鉛基強誘電体材料と接していなければ水素還元処理によるリーク特性の劣化はないからである。

【0012】 $\text{CaRuO}_3$ の形成方法は、特に限定されず、溶液法、CVD法、スパッタなどのPVD法などのいずれでもよいが、本発明者らの検討によると有機金属化合物化学的気相堆積法(MOCVD)を用いると電極として優れた特性を有する $\text{CaRuO}_3$ を形成できるので特に好適である。MOCVD法で $\text{CaRuO}_3$ を形成する具体的方法としては、本発明者らが検討したところでは、例えば、Ca原料として $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2(\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_5)_x$ 、Ru原料として $\text{Ru}((\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3\text{または}\text{Ru}[(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ 、必要に応じてさらに酸素( $\text{O}_2$ )を原料として用いると好適である。 $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2(\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_5)_x$ は室温で液体であるので、キャリアガス(例えば、 $\text{N}_2$ 、Ar)でバブリングすることにより容易に原料ガスを得ることができる。しかし、原料を高温に保持するとテトラエン( $\text{C}_8\text{H}_{16}$ )基が容易に分離してしまい、蒸気圧の高いテトラエンは容易から逃げってしまう結果、 $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ が容器に残り、これは使用温度では固体であるのでバブリングを行うのに不安定である。そこで、バブリングガスとしてキャリアガス(例えば、 $\text{N}_2$ ガス)にテトラエンを含ませることにより安定して原料ガスを供給することができる。

【0013】基板温度は、限定するわけではないが、例えば350~650℃でよい。堆積時間は必要な膜厚が得られればよいが、例えば5~60分間である。本発明における強誘電体素子のための基板は、特に限定されず、強誘電体素子が形成されるデバイスの種類に依存して選択されるが、P(L)ZTなどの鉛基強誘電体結晶を所望に成長させるものであればよい。代表的な例としては、多結晶P(L)ZTの成長基板として(111)Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si、Ir/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si、IrO<sub>2</sub>、単結晶P(L)ZTの成長基板として(100)SrRuO<sub>3</sub>/(100)SrTiO<sub>3</sub>、(111)SrRuO<sub>3</sub>/(111)SrTiO<sub>3</sub>、(110)SrRuO<sub>3</sub>/(110)SrTiO<sub>3</sub>など

が好適なものとして知られている。Siウェーハ上に電極を兼ねかつP(L)ZTの結晶成長に適しているPt層を形成すると、SiとPtが反応するので、SiO<sub>2</sub>層を介在させ、かつ接着層としてTi層を挿入したものである。Ptはスパッタにより(111)配向したfcc結晶が成長することができる。この場合Ptは下部電極であり、このPtに代えてまたはPt上にCaRuO<sub>3</sub>を形成して下部電極としてもよい。

【0014】本発明の強誘電体素子は、コンデンサ、強誘電体メモリ、アクチュエータ、マイクロマシンングなどのいずれとしても利用できるが、特に強誘電体メモリおよびコンデンサのキャパシタとして有用である。

#### 【0015】

##### 【実施例】 参考例

MOCVD法で、(111)Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板の(111)Pt上に(111)PLZTを形成した。すなわち、Pb(OOCCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O、La(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>COO)、Zr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Ti{OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>をPb:L a:Zr:Ti=112:15:40:60(モル比)になるようにCH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OHに溶解し、当モルの水および酢酸にて加水分解して(Pb<sub>112</sub>La<sub>15</sub>Zr<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub>)O<sub>3</sub>の組成を有する前駆体溶液を作成し、これを上記基板上にスピコートし、乾燥後、急速加熱炉を用い700℃で1分間の熱処理を行ない、膜厚260nmの上記と同じ組成のPLZT膜を作成した。

#### 【0016】 比較例1

参考例の方法でPLZTを成膜した後、図2に示すように、PLZT層5の上に上部電極6として直径0.3mmφ、厚さ50nmまたは100nmのPtをメタルマスクを通して真空蒸着法で堆積した。図2において、1はSi基板、2はSiO<sub>2</sub>層、3はIrO<sub>2</sub>層、4はPt層(下部電極)である。

【0017】こうして作成したキャパシタを、大気圧の酸素雰囲気中、450℃で30分間熱処理し、さらに大気圧の3%の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気中、203℃で15分間熱処理した後、大気圧の酸素雰囲気中、450℃で30分間熱処理した。最初の酸素雰囲気処理は膜のアニーリングのための処理であり、水素雰囲気処理は後工程の還元処理を想定した処理であり、最後の酸素雰囲気処理は還元処理の後の回復のためのアニーリング処理である。

【0018】203℃の水素雰囲気処理後、Pt電極間に電圧を印加してPLZTの強誘電特性を測定したところ、強誘電特性は殆ど消失しており、ほとんどのPt上部電極はここで剝離してしまった。しかし、上記の熱処理後にPLZT層5の表面に新たにPt層6'を直径0.3mmφ、厚さ50nmまたは100nmに蒸着して、この新しい上部電極6'と下部電極の間でPLZTの強誘電特性を測定したところ、水素雰囲気処理後の酸

素雰囲気処理により、PLZTの強誘電特性は回復していた。

【0019】従って、水素雰囲気処理によるPLZTの劣化は、処理中のPt上部電極の存在が原因であり、Pt上部電極から電極下部のPLZT中への水素の拡散に基づくものであり、これに対してPLZTは水素雰囲気処理後に再度Pt電極をつけて測定すると、PLZTの強誘電特性はまったく劣化していない。すなわち、PLZT自体は水素雰囲気処理によりほとんど劣化していないことを確認した。

#### 【0020】 実施例1

比較例1と同様にして、ただし上部電極としてPtに代えてCaRuO<sub>3</sub>を以下のようにして形成した。MOCVD法で、図3に示すコールドウォール型反応室を用い、原料はCa(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>)<sub>x</sub>-Ru(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>またはRu[(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>系とした。

【0021】Ca原料は、液体原料に、操作温度(約120~130℃)のC<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>を含む窒素ガスをバブリングして得た。C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>は液体原料のバブリングによって得た。Ru原料は、Ru(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>の固体を加熱しその上に窒素ガスを通して得、またRu[(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>は液体原料に窒素ガスをバブリングして得た。図3に用いた縦型コールドウォール方式CVD装置を示す。図において、縦型コールドウォール反応室11内に配置した基板12はヒーター13で加熱可能である。原料であるCa(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>)<sub>x</sub>およびRu(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、およびC<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>はオイル浴により所定温度に設定した容器14~16に収容されている。容器14はCa(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>)<sub>x</sub>、容器15はRu(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、容器16はC<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>である。容器17、18はキャリアガスの窒素の容器、容器19は酸素の容器である。オイル浴を20、流量計を21で示す。容器17からの窒素ガスは最初に容器16でC<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>をバブリングして窒素ガス中にC<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>ガスを含有させ、この混合ガスで容器14のCa(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>)<sub>x</sub>をバブリングした。容器15のRu(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>は加熱して窒素ガス中に含有させた。これらの原料ガスを酸素ガス19と共に反応室に送り、目的のCaRuO<sub>3</sub>を基板上に堆積した。基板温度は300~750℃、堆積時間は膜厚50nmの場合0.5時間であった。

【0022】はじめに、基板温度を変えて成膜したが、基板温度が700℃を越えると、基板のPLZTからのPbの蒸発が激しくなり、得られるPLZTの特性が極端に劣化し、750℃を越えると強誘電体特性が殆ど消失するほどであった。そこで、以下の実験(実施例および比較例)では基板温度は全て600℃とした。基板上に堆積したCaRuO<sub>3</sub>は組成および結晶構造は蛍光X線分析及びX線解析により、ペロブスカイト型結晶構造のCaRuO<sub>3</sub>であり、Ca:Ru:Oが1:1:3であることを確認した。

【0023】こうして得られた強誘電体素子の特性を測

定した。また、比較例1と同様の酸素雰囲気処理、水素雰囲気処理、酸素雰囲気処理を行い、それらの処理後の素子特性も測定した。結果を下記に示す。

(P-E特性) 素子(CaRuO<sub>3</sub> 膜厚50nm)の分極電荷-電界特性(P-E特性)を測定した結果を図4に示す。水素雰囲気処理後に劣化したP-E特性が、酸素雰囲気処理により回復していることがわかる。なお、堆積直後(a)はPt電極と同等であり、H<sub>2</sub>処理後(b)はPt電極より劣化が少なく、O<sub>2</sub>処理後(c)はほぼ完全に処理前に戻っている。

【0024】(I-V特性) 素子(CaRuO<sub>3</sub> 膜厚50nm、100nm)の電流-電圧特性(I-V特性)を測定した結果を図5(膜厚50nm)および図6(膜厚100nm)に示す。比較のために、実施例と同様にしてCaRuO<sub>3</sub>(図中CROと略記)に代えて同じ膜厚のSrRuO<sub>3</sub>(図中SROと略記)を形成した素子(比較例2)のI-V特性も図5、図6に併せて示す。水素雰囲気処理および酸素雰囲気処理を経た後のI-V特性のいずれも、CaRuO<sub>3</sub>の方がSrRuO<sub>3</sub>より優れており、特にSrRuO<sub>3</sub>及びCaRuO<sub>3</sub>の膜厚が50nmのときに顕著な効果が示されている。

【0025】(疲労特性) 素子に5Vの電圧を500kHzで印加するサイクルを繰り返した後の分極特性を測定して、疲労特性を測定した。10<sup>10</sup>回でも疲労せず、分極の劣化は1.7%にすぎなかった。

#### 比較例2

実施例1と同様であるが、CaRuO<sub>3</sub>に代えてSrRuO<sub>3</sub>を形成した強誘電体素子を製造した。実施例1と同様に素子特性を測定した。

【0026】結果は、P-E特性は実施例1と同様であり、疲労特性も同様であった。ただし、SrRuO<sub>3</sub>を用いた強誘電体素子の疲労特性は、10<sup>10</sup>回後の分極の劣化が3.9%であった。SrRuO<sub>3</sub>を用いた強誘電体素子のI-V特性の結果は、比較のためにCaRuO<sub>3</sub>を用いた実施例1と共に図5、図6に示した。リーク特性はCaRuO<sub>3</sub>(実施例1)の方が優れていることがわかる。

#### 【0027】参考例2

実施例1と同様のMOCVD法で、基板として単結晶LaAlO<sub>3</sub>を用いて、その上にCaRuO<sub>3</sub>およびSr

RuO<sub>3</sub>をそれぞれ膜厚50nmに形成した。得られた膜がCaRuO<sub>3</sub>およびSrRuO<sub>3</sub>であることは蛍光X線回折法で確認した。

【0028】このCaRuO<sub>3</sub>膜およびSrRuO<sub>3</sub>膜について四探針法によって抵抗率を測定した。CaRuO<sub>3</sub>膜は200μΩcm、SrRuO<sub>3</sub>膜は280μΩcmであった。また、このCaRuO<sub>3</sub>膜およびSrRuO<sub>3</sub>膜について、実施例1と同様の条件にて水素雰囲気処理およびその後の酸素雰囲気処理をし、それらの試料について四探針法によって抵抗率を測定した。いずれも抵抗率は水素雰囲気処理後の酸素雰囲気処理によって元に戻った。同様の処理を水素処理の温度を代えて行ったが、高温での水素処理後でもその後の酸素雰囲気処理によってほぼ元の抵抗率に戻ったので、電極として使用できることが確認された。

#### 【0029】

【発明の効果】本発明によれば、鉛基強誘電体材料を用いた強誘電体素子の電極として、膜厚50nm以下のCaRuO<sub>3</sub>を用いることより、Ptと比べて疲労寿命が顕著に延長され、SrRuO<sub>3</sub>と比べてリーク特性が安定する効果が奏される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】強誘電メモリデバイスの例を示す。

【図2】本発明の強誘電体素子の構造を示す。

【図3】本発明の強誘電体素子のCaRuO<sub>3</sub>を堆積するためのMOCVD装置を示す。

【図4】CaRuO<sub>3</sub>のP-E特性を示す。

【図5】膜厚50nmのCaRuO<sub>3</sub>およびSrRuO<sub>3</sub>のI-V特性を示す。

【図6】膜厚100nmのCaRuO<sub>3</sub>およびSrRuO<sub>3</sub>のI-V特性を示す。

#### 【符号の説明】

1…Siウェーハ

2…SiO<sub>2</sub>

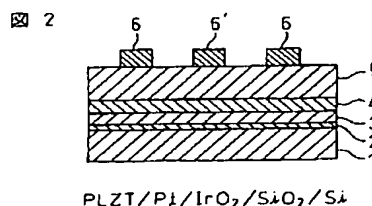
3…IrO

4…Pt(下部電極)

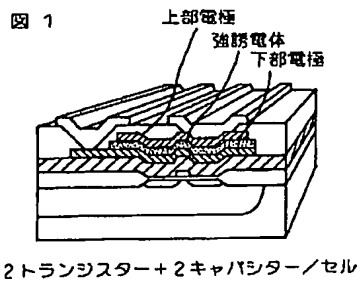
5…PLZT

6, 6'…上部電極(Pt, SrRuO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub>)

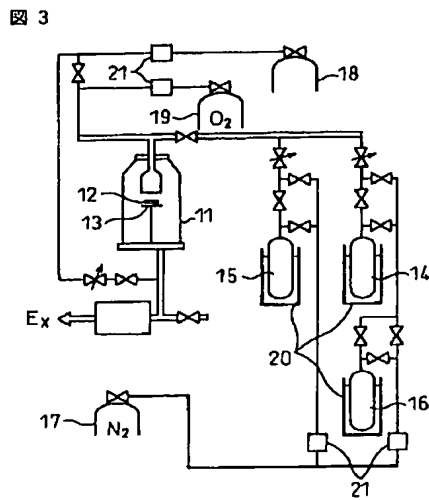
【図2】



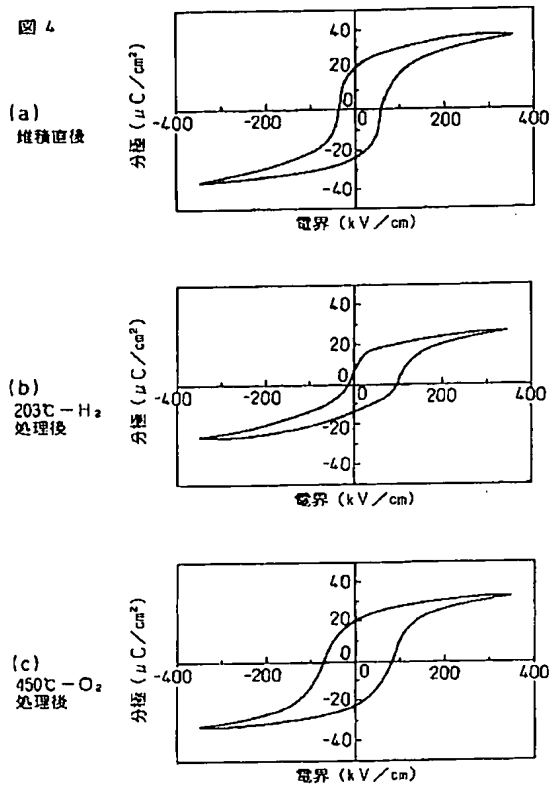
【図1】



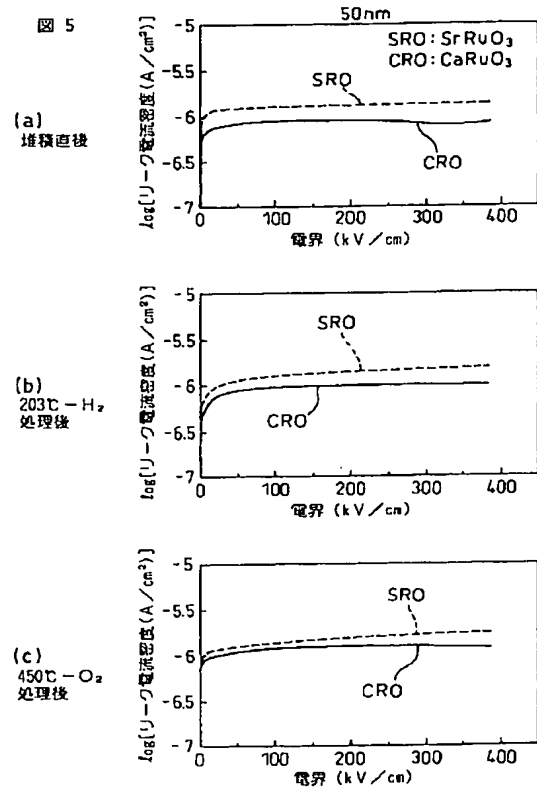
【図3】



【図4】

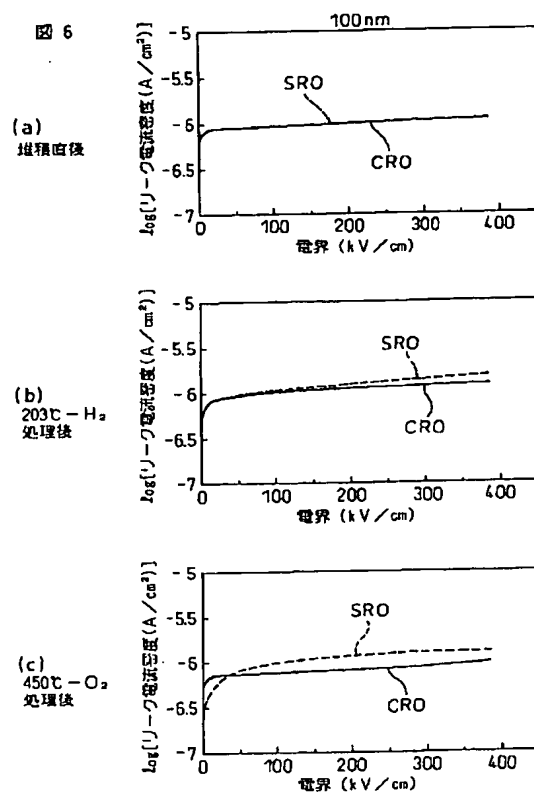


【図5】





【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 東 典行  
神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工  
業大学内

Fターム(参考) SF038 AC05 AC15 DF05 EZ01 EZ14  
EZ20  
SF083 AD14 FR03 GA02 GA06 GA21  
JA15 JA38 JA42 JA43 PR12  
PR21 PR34